Über die Ursache des Leuchtens gewisser Körper beim Erwärmen.

Von dem w. M., **Prof. A. Schrötter.**

(Auszug aus einer für die Denkschriften bestimmten Abhandlung.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Ausmittelung der Ursache des Leuchtens, welches man an mehreren Körpern beobachtet, wenn sie in einem finstern Raume bis zu einer gewissen Temperatur erwärmt werden. Anfangs war es nur meine Absicht diese, am Phosphor längst bekannte, ja sogar an keinem andern Körper so auffallend hervortretende Eigenschaft, über deren Erklärung die Naturforscher immer noch verschiedener Meinung sind, zu erforschen, wozu ich durch mehrere, gelegentlich bei andern Arbeiten mit diesem Körper gemachten Beobachtungen, veranlasst wurde. Nachdem mir dies aber für den Phosphor gelungen war, lag der Gedanke nahe auch zu versuchen, ob nicht andere Körper ähnliche Erscheinungen und zwar aus demselben Grunde, zeigen. Diese Vermuthung hat die Erfahrung bis jetzt für den Schwefel, das Selen und Arsen bestätiget.

Alle die genannten Körper leuchten bei einer bestimmten Temperatur, die niedriger ist als jene, bei welcher das Verbrennen derselben eintritt und erleiden dabei eine Oxydation, welche die Ursache dieses Leuchtens ist. Hiebei werden eigenthümliche Verbrennungsproducte gebildet, welche von denen verschieden sind, die beim gewöhnlichen Verbrennen derselben entstehen.

Ich werde mich aber für jetzt bloss auf das Verhalten des Phosphors beschränken und die Richtigkeit des obigen Satzes einstweilen nur für diesen beweisen.

Berzelius erklärte sich bekanntlich für die Ansicht, dass der Phosphor nur durch Verdunstung leuchte und stützte sich dabei auf die für richtig angenommenen Thatsachen, dass der Phosphor auch im Torricelli'schen Vacuum und in Gasen, die keinen freien Sauerstoff enthalten, leuchte, jedoch nur so lange bis der Raum für die in demselben herrschende Temperatur mit Phosphordunst gesättiget ist [1]).

[1]) Siehe dessen Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. 1843, Bd. I, S. 195.

Fischer [1]) suchte zu zeigen, dass diese Thatsachen, und somit auch die daraus gezogenen Schlüsse unrichtig seien, und dass wenn der Phosphor leuchte, dies immer nur der Oxydation nie aber blosser Verdunstung zuzuschreiben sei.

Fischer behauptet nämlich: der Phosphor leuchte weder im Torricelli'schen Vacuum noch in Gasen, die wirklich absolut frei von ungebundenem Sauerstoff sind; dass ferner eine sehr geringe Menge Sauerstoff genüge, das Leuchten des Phosphors durch lange Zeit zu erhalten.

Hierauf machte Marchand [2]) eine Reihe von Versuchen bekannt, welche zum Zwecke hatten zu zeigen, dass der Phosphor sowohl durch blosse Verdunstung als auch durch Oxydation leuchte, und dass bei den Versuchen Fischer's fremdartige Einflüsse die Ursache des Nichtleuchtens des Phosphors in sauerstofffreien Gasen wären.

Nach Marchand leuchtet der Phosphor ohne Unterbrechung fort, wenn Gase, denen kein freier Sauerstoff beigemengt ist, über denselben wegströmen.

Marchand liess aber mehrere Punkte in Fischer's Arbeit ganz unerörtert, auch lässt sich gegen seine Versuche Manches einwenden, so dass durch sie die Frage noch keineswegs entschieden ist.

Meine Versuche, welche zur endlichen Aufklärung dieses Verhaltens dienen sollten, wurden in einem vollkommen finsteren Raume angestellt, und ich war jedesmal mit einem oder zwei Beobachtern so lange in demselben, bis das Auge für sehr schwache Lichtreize empfänglich war. Diese Versuche sind folgende:

1. Unter der Glocke der Luftpumpe leuchtet der Phosphor anfangs etwas stärker, dann aber leuchtet er beim weiteren Verdünnen unverändert fort. Ist das Barometer bis auf 1 Millim. herabgesunken, so erhebt sich, ungefähr 10—15 Minuten nachdem man zu Verdünnen aufhörte, eine leuchtende Flamme von dem Phosphor. Diese erfüllt bald, indem sie sich an den Wänden der Glocke verbreitet, den ganzen innern Raum derselben mit einer leuchtenden, undurchsichtigen, bläulichen Atmosphäre, durch welche man nicht einmal die Phosphorstange erkennen kann. Eine halbe bis eine

[1]) Erdmann's Journal für prakt. Chemie Bd. 35, S. 342, 1845.

[2]) Erdmann's Journal für prakt. Chemie Bd. 50, S. 1, 1850.

Minute später zieht sich diese leuchtende Atmosphäre wieder um die Phosphorstange zusammen, welche dann noch einmal erscheint und alles bleibt nun dunkel, selbst wenn man die Glocke erwärmt. Verdünnt man, nachdem der Phosphor zu leuchten aufgehört hat, noch länger fort, so sieht man nur ein abwechselndes Leuchten in den beiden gläsernen Cylindern bei jedem Kolbenhube. Eine höchst geringe Menge Luft in die Glocke gebracht, bewirkt, dass sich die Glocke für eine kurze Zeit mit einer leuchtenden Atmosphäre füllt, ein schöner Versuch, der sich 3—4 Mal wiederholen lässt.

Wäre hier die Verdunstung allein die Ursache des Leuchtens, so müsste dasselbe sich wenigstens momentan in der Glocke bei jedem Kolbenhube zeigen, da es in dem Cylinder sichtbar ist, was nur geschehen kann, wenn Phosphorgas in denselben tritt, das der in der Glocke verdunstende Phosphor abgibt. Aus der Oxydation erklärt sich die Erscheinung ohne Schwierigkeit. Da nämlich der Phosphor um zu leuchten sehr wenig Sauerstoffes bedarf, und neben freiem Sauerstoff kein Phosphorgas bestehen kann ohne sich sogleich zu oxydiren, so leuchtet der Phosphor selbst bei starker Luftverdünnung eine zeitlang unverändert fort. Endlich aber muss die Menge des Sauerstoffes so abnehmen, dass die Menge des sich bildenden Phosphorgases überwiegt, dann wird sich dieses in dem Raume verbreiten, dabei noch die letzten Antheile von Sauerstoff unter Leuchten aufnehmen, und so die Erscheinung, welche eben beschrieben wurde, hervorbringen.

2. Um die widersprechenden Angaben über das Verhalten des Phosphors im Torricelli'schen Vacuum aufzuklären, wurde diesem, damit die Verdunstung darin möglichst stark sei, ein Rauminhalt von ungefähr 265 Cub. Cent. gegeben. Der in denselben gebrachte Phosphor zeigte aber nicht die geringste Lichterscheinung, und zwar selbst dann nicht, als er in der möglichst schief gehaltenen Röhre, wobei sich das Vacuum auf etwa die Hälfte verminderte, bis zum Kochen erhitzt, und diese rasch in die verticale Stellung gebracht wurde. Der Phosphor sublimirte hiebei bis in den obersten Theil der Röhre und legte sich daselbst in dünnen glänzenden Blättchen an. Der Phosphor kann also sehr lebhaft verdunsten ohne zu leuchten, und gerade dieses negative Resultat ist beweisend, während ein durch einige Zeit fortdauerndes Leuchten immer noch durch die Annahme von etwas vorhandener Luft hätte erklärt

werden können, also nicht entschieden für die Verdunstungs-Ansicht gesprochen haben würde.

3. Als Phosphor in eine von innen befeuchtete, durch Quecksilber abgesperrte Glocke gebracht wurde, in der sich etwa 800 Cub. Cent. reinen, durch Elektrolyse erzeugten Wasserstoffgases befanden, leuchtete er durch etwa eine Viertelstunde. Als nun die Glocke mit heissem Wasser umgeben, und so die Temperatur in derselben bis auf 80—90° C. erhöht wurde, zeigte sich nicht das mindeste Leuchten, obwohl hiebei eine so lebhafte Verdunstung des Phosphors stattfand, dass die Wand derselben mit feinen Kügelchen von sublimirtem Phosphor bedeckt war. Auch dieser Versuch ist, als ein negativer, vollkommen entscheidend gegen die Verdunstungsansicht. Das anfängliche Leuchten rührt offenbar von einer geringen Menge Luft her, die bei einer so grossen Glocke vollkommen zu beseitigen ganz unmöglich ist.

4. Da Marchand behauptete, der Phosphor leuchte ununterbrochen, selbst in Gasen, die keine Spur von freiem Sauerstoffe enthalten, wenn diese nur darüber fortströmen, so mussten die Versuche auch unter diesen Umständen angestellt werden. Ich verwendete hiezu Wasserstoffgas, und zwar sowohl durch Elektrolyse, als auch auf gewöhnliche Weise mittelst Zink und Schwefelsäure dargestelltes. Das durch Elektrolyse erzeugte Gas strömte aus einer Bunsen'schen Flasche durch eine daran gekittete horizontale Röhre, und die Einrichtung war so getroffen, dass der ganze Apparat ehe die Wasserzersetzung begann, mit Flüssigkeit gefüllt war, so dass das Gas gar keine Luft, sondern nur Wasser zu verdrängen hatte. Auch war keine Kautschukröhre als Verbindung gebraucht, sondern der ganze Apparat bestand gewissermassen aus einem Stück. Der Phosphor leuchtete nicht im geringsten, selbst dann nicht als er bedeutend erhitzt wurde.

Bei dem Versuche mit, auf gewöhnliche Art bereitetem Wasserstoffgase war die Einrichtung so getroffen, dass das Gas zuerst durch Ätzkali, Schwefelsäure etc. vollkommen gereinigt und geruchlos gemacht war, und dann in eine etwa 2 Meter lange Röhre trat, deren erste mit dem Entwickelungs-Apparate verbundene Hälfte sorgfältig gereinigte und vorher in Wasserstoffgas erhitzte Kupferdrehspäne enthielt, während sich in der zweiten Hälfte, die mittelst einer abgebogenen Röhre durch Wasser abgesperrt war, der Phosphor befand.

Dieser Theil der Röhre ragte durch eine durchbohrte Thüre in das finstere Zimmer, während der andere Theil, so wie der ganze übrige Apparat ausser demselben sich befand

Der Phosphor leuchtete noch fort, selbst nachdem das Gas länger als 6 Stunden ununterbrochen durch den Apparat strömte, und würde sehr wahrscheinlich so lange fortgeleuchtet haben als Phosphor in der Röhre vorhanden war. Als aber das Kupfer bis zum schwachen Glühen erhitzt war, verlöschte der Phosphor sehr bald, liess man dasselbe aber wieder erkalten, so fing es auch sogleich mit der früheren Lebhaftigkeit zu leuchten an.

So lange das Kupfer erhitzt wird, d. h. Sauerstoff aufnimmt, also während der Phosphor nicht leuchtet, leuchtet der Kork, durch welchen das in das Wasser getauchte Rohr geht, an seiner inneren Fläche, bei raschem Gasstrome leuchten auch die entweichenden Gasblasen; so wie aber das Kupfer erkaltet und der Phosphor wieder leuchtet, ist auch am Korke kein Leuchten mehr wahrzunehmen. Wenn nämlich der Phosphor nicht leuchtet, so kann der wegströmende Wasserstoff Phosphorgas aufnehmen, an der inneren Fläche des Korkes befindet sich aber, durch Diffusion, immer eine dünne Schichte Sauerstoff, welche das Leuchten desselben verursacht. Sobald aber der Phosphor zu leuchten beginnt, consummirt er selbst die geringe Menge des in dem Gase enthaltenen Sauerstoffes und bis zu dem Kork gelangt kein Phosphorgas mehr.

Dieser ganze Versuch ist für sich so sprechend und so entscheidend gegen die Ansicht, dass es ein Leuchten durch Verdunstung gebe, dass er keiner weiteren Erläuterung bedarf, er zeigt aber auch ganz deutlich die Ursache, welche Marchand zu einem falschen Schlusse verleitete. Da derselbe nämlich hinter der mit Platinschwamm gefüllten Röhre, welche die Beseitigung der kleinen Menge von, dem Wasserstoffgas beigemengten Sauerstoffe durch Wasserbildung bewirken sollte und wohl auch bewirkte, noch eine Chlorcalciumröhre anbrachte, was mindestens die Anwendung von zwei Kautschukröhrchen und vier Korken erforderte: so war dadurch hinreichend Gelegenheit für Zutritt von Sauerstoff gegeben, um das in seinen Versuchen unausgesetzt fortdauernde Leuchten zu erklären.

Was die übrigen Einwendungen Marchand's gegen Fischer's Versuche im Ganzen genommen betrifft, so muss ich hierüber auf

meine Abhandlung selbst verweisen. Jedenfalls glaube ich, ist man nach dem hier Angeführten zu dem Schlusse berechtiget: Dass es nicht zweierlei Ursachen für das Leuchten des Phosphors gibt, sondern dass dieses ganz allein der Oxydation desselben zuzuschreiben ist; es ist der erste Grad der Verbrennung, deren dieser Körper fähig ist, bei dem die sogenannte phosphatische Säure, entweder ein Gemenge von unterphosphoriger Säure und Phosphorsäure, oder eine bestimmte, jedoch sehr leicht in diese beiden Körper zerfallende Verbindung, gebildet wird.
